

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

28.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2002年10月29日

RECEIVED

12 DEC 2003

出願番号
Application Number:

特願2002-314845

WIPO PCT

[ST. 10/C]:

[JP2002-314845]

出願人
Applicant(s):

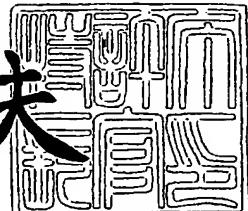
矢崎総業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3097997

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-42572

【提出日】 平成14年10月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 23/00

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県裾野市御宿1500 矢崎総業株式会社内

【氏名】 八木 清

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県裾野市御宿1500 矢崎部品株式会社内

【氏名】 勝亦 信

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県裾野市御宿1500 矢崎部品株式会社内

【氏名】 牛島 均

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県裾野市御宿1500 矢崎部品株式会社内

【氏名】 渡辺 伸一

【特許出願人】

【識別番号】 000006895

【氏名又は名称】 矢崎総業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 粟宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0002922

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電線被覆用樹脂組成物およびそれを用いた電線

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン樹脂とナイロン極細纖維分散ポリオレフィン樹脂組成物とを混合した電線被覆用樹脂組成物。

【請求項2】 前記ナイロン極細纖維分散ポリオレフィン樹脂組成物のポリオレフィン樹脂(PO)とナイロン極細纖維(Ny)の重量比が5:5~9:1(PO:Ny)である請求項1記載の電線被覆用樹脂組成物。

【請求項3】 前記ナイロン極細纖維分散ポリオレフィン樹脂組成物のポリオレフィン樹脂(PO)とナイロン極細纖維(Ny)の重量比が8:2(PO:Ny)である請求項1記載の電線被覆用樹脂組成物。

【請求項4】 シリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものを含有する請求項1記載の電線被覆用樹脂組成物。

【請求項5】 前記ナイロン極細纖維分散ポリオレフィン樹脂組成物が、ポリオレフィン、ポリアミド纖維、シランカップリング剤およびシリカ粒子を含有する請求項1記載の電線被覆用樹脂組成物。

【請求項6】 前記ナイロン極細纖維分散ポリオレフィン樹脂組成物のポリアミド纖維中にシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものを含有する請求項5記載の電線被覆用樹脂組成物。

【請求項7】 前記ナイロン極細纖維分散ポリオレフィン樹脂組成物のポリアミド纖維中にシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものを含有しない請求項5記載の電線被覆用樹脂組成物。

【請求項8】 繊維状に分散したポリアミドの平均纖維径が5μm以下であり、アスペクト比が20以上、1,000以下である請求項1記載の電線被覆用樹脂組成物。

【請求項9】 着色性を有する請求項1~8のいずれか記載の電線被覆用樹脂組成物。

【請求項10】 請求項1~9のいずれか1項に記載の電線被覆用樹脂組成物からなるシース層を備える電線。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、電線被覆用樹脂組成物およびそれを用いた電線に関する。詳細には、ポリオレフィンを主体とし、可撓性および柔軟性に優れ、染料による着色性が優れた、電線被覆用樹脂組成物およびそれを用いた電線に関する。

【0002】**【従来の技術】**

近年、自動車の電装品の高性能化、高機能化に伴って、電線の使用量が増えている。従来これら絶縁電線として、銅等の導電体の周囲をポリ塩化ビニル系樹脂で被覆したものが広く用いられてきた。これらポリ塩化ビニル系樹脂を用いた電線は、耐磨耗性、柔軟性、耐電圧及び絶縁抵抗が比較的高く、生産コストが低いという利点がある。また、このポリ塩化ビニル樹脂組成物は、単独で難燃性に優れている。

【0003】

しかし、これらポリ塩化ビニル系樹脂は焼却時に有害なハロゲン系ガスが発生し、地球環境を汚染するので、その代替物質、いわゆるノンハロゲン系材料が模索されてきた。

そこで、近年、ハロゲン化物を用いない絶縁体としてポリエチレン等のオレフィン系樹脂組成物を自動車のワイヤーハーネス等、高温を発する箇所の電線の絶縁体に用いる試みがなされている（例えば、特許文献1参照。）。

【0004】

自動車のワイヤーハーネス等に使用される電線は、配線及び結線を容易にする目的で識別を規定の色（赤、白、黒、青、緑等）に色づけすることにより行われている。電線の色づけ方法は、従来より、下記（1）～（3）の方法で行われている。

- (1) 上記絶縁性樹脂押出し成形時に、染料、顔料等を該絶縁性樹脂に練り込み、被覆層内部まで均質に着色する方法。
- (2) 導体上に着色された樹脂フィルムを積層し、その上に半透明な絶縁性樹脂

を押し出し成形法により被覆する方法。

(3) 絶縁性樹脂を押し出し成形法により被覆した後、被覆層表面に有機溶剤系のインクを塗布する方法。

【0005】

しかしながら、上記(1)の方法は、色替えを行うときに、製造ラインの停止及び原材料の損失が多く発生し、生産性が悪く、使用量が少ない色に着色された電線に在庫が生じ、上記(2)の方法は、半透明の絶縁性樹脂被覆層を透過する色を明確に識別するには視認性が悪く、配線及び結線時の作業性が悪い。また、上記(3)の方法は、有機溶剤系インクを使用して作業環境よく行うにはさらなる設備投資を必要とし、コスト高となる。

【0006】

このような背景から、ポリアミン樹脂、アルコール及び顔料を特定の割合で含有し水溶性着色インクで電線の絶縁層表面を着色する技術が提案されている（例えば、特許文献2参照。）。

しかしながら、上記の水溶性着色インクでは、ポリオレフィン樹脂組成物からなる電線の表面着色には十分な成果が得られなかった。

【0007】

【特許文献1】

特開平9-95566号公報（第2頁）

【特許文献2】

特開平10-251563（第2頁）

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者等は、従来の技術の欠点を克服し、可撓性および柔軟性に優れ、染料による着色性が優れ、さらには、機械特性、耐磨耗性に優れた、電線被覆用樹脂組成物およびそれを用いた電線を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記の目的を達成するために銳意検討した結果、ポリオレフィン

樹脂組成物にシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したもの、およびナイロンの短纖維を分散、含有させることにより、樹脂成形体の機械特性、耐磨耗性、難燃性が向上することを見出し、本発明を成すに至った。

即ち、本発明は以下の構成からなるものである。

【0010】

(1) ポリオレフィン樹脂とナイロン極細纖維分散ポリオレフィン樹脂組成物とを混合した電線被覆用樹脂組成物。

(2) 前記ナイロン極細纖維分散ポリオレフィン樹脂組成物のポリオレフィン樹脂(PO)とナイロン極細纖維(Ny)の重量比が5:5~9:1(PO:Ny)である前記(1)の電線被覆用樹脂組成物。

(3) 前記ナイロン極細纖維分散ポリオレフィン樹脂組成物のポリオレフィン樹脂(PO)とナイロン極細纖維(Ny)の重量比が8:2(PO:Ny)である前記(1)の電線被覆用樹脂組成物。

(4) シリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものと含有する前記(1)の電線被覆用樹脂組成物。

【0011】

(5) 前記ナイロン極細纖維分散ポリオレフィン樹脂組成物が、ポリオレフィン、ポリアミド纖維、シランカップリング剤およびシリカ粒子を含有する前記(1)の電線被覆用樹脂組成物。

(6) 前記ナイロン極細纖維分散ポリオレフィン樹脂組成物のポリアミド纖維中にシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものを含有する前記(5)の電線被覆用樹脂組成物。

(7) 前記ナイロン極細纖維分散ポリオレフィン樹脂組成物のポリアミド纖維中にシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものを含有しない前記(5)の電線被覆用樹脂組成物。

(8) 繊維状に分散したポリアミドの平均纖維径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、アスペクト比が20以上、1,000以下である前記(1)の電線被覆用樹脂組成物。

(9) 着色性を有する前記(1)~(8)のいずれかの電線被覆用樹脂組成物。

(10) 前記(1)～(9)のいずれかの電線被覆用樹脂組成物からなるシース層を備える電線。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の電線被覆用樹脂組成物および電線について詳細に説明する。

本発明の電線被覆用樹脂組成物（以下、単に樹脂組成物とも称する）に用いられるポリオレフィン樹脂としては、特に限定されず、各種ポリオレフィンを適宜選択して用いることができ、その中でも80～250℃の範囲の融点のものが好ましい。このような好適な例としては、炭素数2～8のオレフィンの単独重合体や共重合体及び、炭素数2～8のオレフィンと酢酸ビニルとの共重合体、炭素数2～8のオレフィンとアクリル酸或いはそのエステルとの共重合体、炭素数2～8のオレフィンとメタアクリル酸或いはそのエステルとの共重合体、及び炭素数2～8のオレフィンとビニルシラン化合物との共重合体が好ましく用いられるものとして挙げられる。

【0013】

具体例としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレンブロック共重合体、エチレン・プロピレンランダム共重合体、ポリ4-メチルペンテノン-1、ポリブテン-1、ポリヘキセン-1、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸メチル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・アクリル酸プロピル共重合体、エチレン・アクリル酸ブチル共重合体、エチレン・アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、エチレン・アクリル酸ヒドロキシエチル共重合体、エチレン・ビニルトリメトキシシラン共重合体、エチレン・ビニルトリエトキシシラン共重合体、エチレン・ビニルシラン共重合体などがある。また、塩素化ポリエチレンや臭素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレンなどのハロゲン化ポリオレフィンも好ましく用いられる。

【0014】

これらポリオレフィンのなかで特に好ましいものとしては、高密度ポリエチ

ン (H D P E) 、低密度ポリエチレン (L D P E) 、線状低密度ポリエチレン (L L D P E) 、ポリプロピレン (P P) 、エチレン・プロピレンブロック共重合体 (E P B C) 、エチレン・プロピレンランダム共重合体 (E P R C) 、エチレン・酢酸ビニル共重合体 (E V A) 、エチレン・アクリル酸エチル共重合体 (E E A) 及びエチレン・ビニルアルコール共重合体が挙げられ、中でもメルトフローインデックス (M F I) が 0. 2 ~ 5 0 g / 1 0 分の範囲のものが最も好ましいものとして挙げられる。これらを 1 種のみ用いてもよく、2 種以上を組合せてもよい。

【0015】

次に、本発明の樹脂組成物に用いられる、ナイロン極細纖維分散ポリオレフィン樹脂組成物について説明する。

該ナイロン極細纖維分散ポリオレフィン樹脂組成物（以下、単にN y - P O とも略記する）に用いられるナイロン纖維のナイロン成分としては、特に限定されず、主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリアミド（以下、ポリアミド）であり、融点 135 ~ 350 ℃ の範囲のものが用いられ、しかも前記ポリオレフィンの融点より 20 ℃ 以上高いものであり、中でも融点 160 ~ 265 ℃ の範囲のものが好ましい。かかるポリアミドとしては、押出し及び延伸によって強靭な纖維を与えるものが好ましいものとして挙げられる。

【0016】

ポリアミドの具体例としてはナイロン 6 、ナイロン 6 6 、ナイロン 6 - ナイロン 6 6 共重合体、ナイロン 6 1 0 、ナイロン 6 1 2 、ナイロン 4 6 、ナイロン 1 1 、ナイロン 1 2 、ナイロン M X D 6 、キシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとピメリン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとスペリン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとアゼライン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとセバシン酸との重縮合体、テトラメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、オクタメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、デカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ウンデカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ドデカメチレンジアミ

ンとテレフタル酸の重縮合体、テトラメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、オクタメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、デカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、ウンデカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体及びドデカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体などが挙げられる。

【0017】

これらのポリアミドの内、特に好ましい具体例としては、ナイロン6（PA6）、ナイロン66（PA66）、ナイロン12（PA12）、ナイロン6-ナイロン66共重合体などが挙げられる。これらの1種又は2種以上でもよい。これらのポリアミドは、10,000～200,000の範囲の分子量を有していることが好ましい。

【0018】

該ナイロン繊維の繊維径としては、特に限定されないが、5μm以下である。

該ナイロン極細繊維分散ポリオレフィン樹脂組成物に用いられるポリオレフィンとしては、前述の樹脂組成物の主要成分として挙げたポリオレフィンと同じものである。

【0019】

本発明に用いられるNy-POにおける、ポリオレフィン樹脂（PO）とナイロン極細繊維（Ny）の重量比としては、特に限定されないが、5:5～9:1（PO:Ny）が好ましく、より好ましくは7:3～9:1（PO:Ny）であり、最も好ましくは8:2（PO:Ny）である。

【0020】

本発明の樹脂組成物におけるNy-POの使用量としては、特に限定されないが、該樹脂組成物100重量部に対して100重量部以下が好ましく、より好ましくは50重量部以下であり、さらに好ましくは5～20重量部である。

【0021】

また、本発明の樹脂組成物は、シリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものを含有することが、該樹脂組成物から得られる

樹脂成形体の耐磨耗性および着色性が向上することで好ましい。

本発明の樹脂組成物に含有してもよいシリカ粒子（カップリング処理、CVD法等、表面処理剤、処理方法等により表面処理されたものを含む）としては、特に限定されないが、その粒径サイズとしては、好ましくは1nm～100μmであり、特に好ましくは1nm～100nmである。

本発明の樹脂組成物に含有してもよい水酸化マグネシウム粒子（カップリング処理、CVD法等、表面処理剤、処理方法等により表面処理されたものを含む）としては、特に限定されないが、その粒径サイズとしては、好ましくは1nm～100μmであり、特に好ましくは10nm～10μm、さらに好ましくは10nm～1000nmである。

本発明の樹脂組成物における該シリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものの含有量としては、特に限定されないが、該樹脂組成物100重量部に対して100重量部以下が好ましく、より好ましくは60重量部以下であり、さらに好ましくは10～30重量部である。

【0022】

また、本発明の樹脂組成物において、上記ナイロン極細纖維分散ポリオレフィン樹脂組成物（Ny-Po）として、ポリオレフィン、ポリアミド纖維、シランカップリング剤およびシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものを含有するものを用いることができる。このようなNy-Poを用いることにより、本発明の樹脂組成物の耐磨耗性がより優れたものとなる。

このようなNy-Poとしては、そのポリアミド纖維中にシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものを含有するものであってもよく、また、該ポリアミド纖維中にシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものを含有しないものであっても良い。

【0023】

ポリオレフィン、ポリアミド纖維、シランカップリング剤およびシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものを含有するNy-Poに用いられるポリオレフィンとしては、特に限定されず、前述の樹脂組

成物の主要成分として挙げたポリオレフィンと同じものが挙げられる。

上記N y-P Oに用いられるポリアミドは、特に限定されず、前述の樹脂組成物のナイロン成分として挙げたものと同じものが挙げられる。

【0024】

シランカップリング剤は、ポリオレフィン成分とポリアミド成分の合計量100重量部に対し、0.1～5.5重量部の範囲が好ましく、特に好ましくは0.2～3.0重量部の範囲である（シリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものを同時添加の場合：0.1～8重量部（好ましくは0.2～4重量部）、シリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものを後添加の場合：0.1～5.5およびシリカにシランカップリング処理）。シランカップリング剤の量が0.1重量部よりも少ないと、耐磨耗性、難燃性、強度の高い組成物が得られず、シランカップリング剤の量が5.5重量部よりも多いと弾性率に優れた組成物が得られない。シランカップリング剤の量が0.1重量部より少ないと、ポリオレフィン成分とポリアミド成分とシリカ粒子との間に強固な結合が形成されず、強度の低い組成物しか得られない。一方、シランカップリング剤の量が5.5重量部より多いと、ポリアミド成分は良好な微細纖維にならないので、やはり弾性率に劣る組成物しか得られない。

【0025】

シランカップリング剤を用いる場合は、有機過酸化物を併用することができる。有機過酸化物を併用することによりポリオレフィン成分の分子鎖にラジカルが形成されシランカップリング剤と反応することによりポリオレフィン成分とシランカップリング剤の反応は促進されるからである。有機過酸化物の使用量はポリオレフィン成分100重量部に対して0.01～1.0重量部である。有機過酸化物としては1分間の半減期温度が、ポリオレフィン成分の融点或いはシランカップリング剤成分の融点のいずれか高い方と同じ温度ないし、この温度より30℃程高い温度範囲であるものが好ましく用いられる。具体的には1分間の半減期温度が110～200℃程度のものが好ましく用いられる。

【0026】

有機過酸化物の具体例としてはジー α -クミルパーオキサイド、1, 1-ジ- t -ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ジ- t -ブチルパーオキシシクロヘキサン、2, 2-ジ- t -ブチルパーオキシブタン、n-ブチル4, 4-ジ- t -ブチルパーオキシバレリネート、2, 2-ビス(4, 4-ジ- t -ブチルパーオキシシクロヘキサン)プロパン、2, 2, 4-トリメチルペンチルパーオキシネオデカネート、 α -クミルパーオキシネオデカネート、 t -ブチルパーオキシネオヘキサネート、 t -ブチルパーオキシピバレート、 t -ブチルパーオキシアセート、 t -ブチルパーオキシラウレート、 t -ブチルパーオキシベンゾエート、 t -ブチルパーオキシソフタレートなどが挙げられる。中でも1分間の半減期温度が溶融混練温度ないしこの温度より30℃程高い温度の範囲であるもの、具体的には1分半減期温度が80～260℃程度のものが好ましく用いられる。

【0027】

上記Ny-Poに用いられるシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものとしては、特に限定されず、前述の樹脂組成物に用いたシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものと同じものが挙げられる。

該Ny-Poにおける該シリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものの含有量としては、特に限定されないが、該Ny-Po 100重量部に対して1～100重量部が好ましく、より好ましくは1～60重量部である。

60重量部を超えると、Ny-Poの強度が得られないことがある。

また、1重量部未満であると、前述のシランカップリング剤とシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したもの間の水素結合部分が少なくなるため、やはり、所望の耐磨耗性、強度が得られない。

しかし、実際には、該シリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものの好ましい含有量は、該Ny-Poの製造時における混練条件等によって異なるため、該混練時に適宜好ましい量を選択すればよい。

【0028】

該N y-P Oにおけるポリアミド成分は、その殆どが微細な纖維として上記マトリックス中に均一に分散している。具体的にはその70重量部、好ましくは80重量部、特に好ましくは90重量部以上が微細な纖維として分散している。ポリアミド成分の纖維は、平均纖維径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下で平均纖維長が $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。アスペクト比（纖維長／纖維径の比）は20以上であり1,000以下であることが好ましい。そして、ポリオレフィン成分はポリアミド成分と界面で結合している。

【0029】

次に、上記のポリオレフィン、ポリアミド纖維、シランカップリング剤およびシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものとを含有するN y-P Oの製造方法について説明する。

該N y-P Oの製造方法は以下の2形態に大別される。

(A) 予め作成された、ポリオレフィン、ポリアミド纖維及びシランカップリング剤からなる樹脂組成物とシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものとを混練する。

(B) ポリオレフィン、ポリアミド、シランカップリング剤及びシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものとを混練する。

【0030】

(A) の製造方法形態における、ポリオレフィン、ポリアミド纖維及びシランカップリング剤からなる樹脂組成物の製造方法は、特に限定されないが、例えば以下の工程から製造される。

(1) ポリオレフィン成分((a)成分)とシランカップリング剤((c)成分)とを溶融混練して化学変成する工程、(2) (c)成分で化学変成した(a)成分に(b)成分のポリアミド成分((b)成分)を(b)成分の融点以上で溶融混練する工程、(3) (c)成分で化学変成した(a)成分に(b)成分のポリアミドを(b)成分の融点以上で溶融混練・化学変成して押出す工程、(4) 溶融混練・化学変成した押出物を(a)成分の融点以上でしかも(b)成分の融点以下でドラフトをかけつつ延伸又は圧延する工程、(5) 延伸又は圧延した組成物を室温に冷却してペレタイズする工程、(6) 必要なら得られたペレットに

残余の（a）成分のポリオレフィンを追加して（b）成分の融点以下で溶融混練して冷却してペレタイズする工程、からなる。

【0031】

(1) (a) 成分のポリオレフィンと (c) 成分のシランカップリング剤とを溶融混練（以下同様）して化学変成する工程について説明する。溶融混練温度は (a) 成分の融点以上である。融点より30℃高い温度である。融点より30℃高い温度で溶融混練すると (c) 成分のシランカップリング剤と反応して化学変成される。溶融混練は樹脂やゴムの混練に通常用いられている装置で行うことができる。このような装置としてはバンバリー型ミキサー、ニーダー、ニーダーエキストルーダー、オープンロール、一軸混練機、二軸混練機などが用いられる。これらの装置の中では短時間で且つ連続的に溶融混練が行える点で二軸混練機が最も好ましい（以下の各工程でも同様である）。

【0032】

(2) (c) 成分で化学変成した (a) 成分に (b) 成分のポリアミドを (b) 成分の融点以上で溶融混練する工程について説明する。溶融混練温度は (b) 成分の融点以上である。融点より10℃高い温度である。溶融混練温度が (b) 成分の融点より低いと混練できず、纖維状に分散しないので、融点より高い温度、特に好ましくは20℃高い温度で溶融混練する。

【0033】

(3) (c) 成分で化学変成した (a) 成分に (b) 成分のポリアミドを (b) 成分の融点以上で溶融混練・化学変成して押出す工程について説明する。押出しする工程において得られた混練物を紡糸口金或いはインフレーションダイ又はTダイから押出す。紡糸、押し出しのいずれも成分 (b) の融点より高い温度で実施する必要がある。具体的には、(b) 成分の融点より高い温度、この融点より30℃高い温度の範囲で実施することが好ましい。本工程で成分 (b) の融点より低い温度で溶融・混練を行っても、混練物は (a) 成分からなるマトリックス中に (b) 成分の微細な纖維が分散した構造にはならない。従って、かかる混練物を紡糸・延伸しても、(b) 成分は微細な纖維にはなり得ない。

【0034】

(4) 溶融混練・化学変成した押出物を (a) 成分の融点以上でしかも (b) 成分の融点以下でドラフトをかけつつ延伸又は圧延する工程について説明する。押出された紐状乃至糸状紡糸は、連続的に冷却、延伸、又は圧延処理して行われる。冷却・延伸又は圧延処理は、(b) 成分の融点より10℃以下の低い温度で行われる。延伸及び圧延することにより、より強固な纖維が形成されるので纖維強化樹脂組成物としての特性がより発揮できるのでより好ましい。延伸又は圧延は、例えば混練物を紡糸口金から押し出して紐状ないし糸状に紡糸し、これをドラフトを掛けつつホビンなどに巻き取る。または、切断してペレットにするなどの方法で実施できる。ここでドラフトをかけるとは、紡糸口金速度より巻取速度を高くとることを言う。巻取速度／紡糸口金速度の比（ドラフト比）は、1.5～100の範囲とすることが好ましく、更に好ましくは2～50の範囲、特に好ましくは3～30である。

【0035】

上記各第1、第2、第3、第4及び第5工程は工程毎に分離して説明したが、(a) 成分、(b) 成分、(c) 成分及び有機過酸化物などを供給できる第1供給口、第2供給口、第3供給口、第4供給口及び第5供給口を有し、且つ各供給口に対応する第1混練帯、第2混練帯、第3混練帯、第4混練帯及び第5混練帯を有する二軸混練機を用いて一括して連続的なプロセスで処理することも可能である。そうすることにより経済的、安定した、安全な製造方法になる。

【0036】

上記のようにして得られた、ポリオレフィン、ポリアミド纖維及びシランカップリング剤からなる樹脂組成物とシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものとを混練する方法としては、特に限定されないが、例えば、ポリオレフィン、ポリアミド纖維及びシランカップリング剤からなる樹脂組成物((X)成分)のペレットとシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したもの((d)成分)とを、バンバリー型ミキサー、ニーダー、ニーダーエキストルーダー、オープンロール、一軸混練機、二軸混練機などを用いて、ポリオレフィンの融点より10℃以上、ポリアミド融点以下で加熱混練する方法等が挙げられる。

上記の加熱混練により（d）成分が、（X）成分に含まれるシランカップリング剤との間で水素結合が形成されるものと推測される。上記のように加熱混練されたものは、押し出し、延伸又は圧延、ペレタイズすることが好ましい。

【0037】

(B) の製造方法形態における、ポリオレフィン、ポリアミド繊維及びシランカップリング剤、シリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものからなるN y-P Oの製造方法は、特に限定されないが、例えば以下の工程から製造される。

(1) ポリオレフィン成分（(a) 成分）とシランカップリング剤（(c) 成分）とを溶融混練して化学变成する工程、(2) (c) 成分で化学变成した(a) 成分に(b) 成分のポリアミド成分（(b) 成分）とシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したもの（(d) 成分）を(b) 成分の融点以上で溶融混練する工程、(3) (c) 成分で化学变成した(a) 成分に(b) 成分のポリアミドを(b) 成分の融点以上で溶融混練・化学变成して押出す工程、(4) 溶融混練・化学变成した押出物を(a) 成分の融点以上でしかも(b) 成分の融点以下でドラフトをかけつつ延伸又は圧延する工程、(5) 延伸又は圧延した組成物を室温に冷却してペレタイズする工程、(6) 必要なら得られたペレットに残余の(a) 成分のポリオレフィンを追加して(b) 成分の融点以下で溶融混練して冷却してペレタイズする工程、からなる。

【0038】

(1) (a) 成分のポリオレフィンと(c) 成分のシランカップリング剤と(d) 成分のシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものとを溶融混練（以下同様）して化学变成する工程について説明する。溶融混練温度は(a) 成分の融点以上である。融点より30℃高い温度である。融点より30℃高い温度で溶融混練すると(c) 成分のシランカップリング剤と反応して化学变成される。溶融混練は樹脂やゴムの混練に通常用いられている装置で行うことができる。このような装置としてはバンバリー型ミキサー、ニーダー、ニーダーエキストルーダー、オープンロール、一軸混練機、二軸混練機などが用いられる。これらの装置の中では短時間で且つ連続的に溶融混練が行える点

で二軸混練機が最も好ましい（以下の各工程でも同様である）。

【0039】

（2）（c）成分で化学変成した（a）成分に（b）成分のポリアミドを（b）成分の融点以上で溶融混練する工程について説明する。溶融混練温度は（b）成分の融点以上である。融点より10℃高い温度である。溶融混練温度が（b）成分の融点より低いと混練できず、纖維状に分散しないので、融点より高い温度、特に好ましくは20℃高い温度で溶融混練する。

【0040】

（3）（c）成分で化学変成した（a）成分に（b）成分のポリアミドを（b）成分の融点以上で溶融混練・化学変成して押出す工程について説明する。押出する工程において得られた混練物を紡糸口金或いはインフレーションダイ又はTダイから押出す。紡糸、押し出しのいずれも成分（b）の融点より高い温度で実施する必要がある。具体的には、（b）成分の融点より高い温度、この融点より30℃高い温度の範囲で実施することが好ましい。本工程で成分（b）の融点より低い温度で溶融・混練を行っても、混練物は（a）成分からなるマトリックス中に（b）成分の微細な纖維が分散した構造にはならない。従って、かかる混練物を紡糸・延伸しても、（b）成分は微細な纖維にはなり得ない。

【0041】

（4）溶融混練・化学変成した押出物を（a）成分の融点以上でしかも（b）成分の融点以下でドラフトをかけつつ延伸又は圧延する工程について説明する。押出された紐状乃至糸状紡糸は、連続的に冷却、延伸、又は圧延処理して行われる。冷却・延伸又は圧延処理は、（b）成分の融点より10℃以下の低い温度で行われる。延伸及び圧延することにより、より強固な纖維が形成されるので纖維強化樹脂組成物としての特性がより発揮できてより好ましい。延伸又は圧延は、例えば混練物を紡糸口金から押し出して紐状ないし糸状に紡糸し、これをドラフトを掛けつつホビンなどに巻き取る。または、切断してペレットにするなどの方法で実施できる。ここでドラフトをかけるとは、紡糸口金速度より巻取速度を高くとることを言う。巻取速度／紡糸口金速度の比（ドラフト比）は、1.5～100の範囲とすることが好ましく、更に好ましくは2～50の範囲、特に好まし

くは3~30である。

【0042】

(5) 延伸又は圧延した組成物を室温に冷却してペレタイズする工程について説明する。ペレット化することにより樹脂やゴム成分などを追加して均一に混練できるから、ポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物としてはペレット状のものを用いることが好ましい。ペレット状の樹脂組成物を用いれば、樹脂組成物はゴムや樹脂と均一に混練でき、微細な繊維が均一に分散したポリアミド繊維強化樹脂組成物が容易に得られるからである。

【0043】

上記各第1、第2、第3、第4及び第5工程は工程毎に分離して説明したが、(a)成分、(b)成分、(c)成分、(d)成分及び有機過酸化物などを供給できる第1供給口、第2供給口、第3供給口、第4供給口及び第5供給口を有し、且つ各供給口に対応する第1混練帯、第2混練帯、第3混練帯、第4混練帯及び第5混練帯を有する二軸混練機を用いて一括して連続的なプロセスで処理することも可能である。そうすることにより経済的、安定した、安全な製造方法になる。

【0044】

上記の加熱混練により、(a)成分が(c)成分と反応して化学変性され、(b)成分が(a)成分からなるマトリックス中に(b)成分の微細な繊維が分散した構造になる。さらに(b)成分の微細な繊維より微細な(a)成分のひげ状繊維が、(b)成分の繊維表面に形成する場合がある。また、このとき(b)成分も(c)成分で化学変性される。(d)成分は、(c)成分で化学変性された部分と化学結合し(a)成分と(b)成分を部分的に架橋した状態を作り上げると推察され、ゲル分率が(d)成分を添加しない場合よりも高い値となり、種々の特性を向上させている。

【0045】

本発明の樹脂組成物を得る方法は、特に制限されるものではないが、予めヘンシェルミキサー等の高速混合装置を用いて、ポリオレフィン樹脂とNy-PO、更にはシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合し

たものとをプリブレンドした後、単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ロールミル等公知の混練機を用いて混練する方法等が挙げられる。

【0046】

尚、本発明の樹脂組成物には、通常配合される各種補助成分例えば、フェノール系、リン系、硫黄系等の各種酸化防止剤、核剤、帶電防止剤、金属脂肪酸塩、アマイド系、シリコン、テフロン等の滑剤、スリップ剤、加工助剤、金属不活性剤、紫外線防止剤、カーボンブラック、ホワイトカーボン、炭酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、フェライト、ゼオライト、モンモリナイト、ワラストナイト、硫酸バリウム、クレー、タルク、亜鉛華等のフィラー等を、本発明の効果を損なわない範囲で添加してもよい。

【0047】

本発明はまた、上記の樹脂組成物を絶縁材料に用いた電線を提供する。電線の種類、構造には制限がなく、例えば図1に示す単線、図2に示すフラット線、図3に示すシールド線等の絶縁体に上記の樹脂組成物を用いることにより、十分な可撓性および柔軟性、染料による着色性、さらには、耐磨耗性の改善を図ることができる。

【0048】

電線の絶縁体とする方法も制限されるものではなく、公知の種々の方法が可能である。例えば、押し出し機は、シリンダー直徑Φ20～90mm、L/D=10～40の単軸押出機を使用し、スクリュー、クロスヘッド、ブレーカーグレート、ディストリュビューター、ニップル、ダイスを有するものを使用する。そして、上記の樹脂組成物が十分に溶融する温度に設定された単軸押出機に樹脂組成物を投入する。樹脂組成物はスクリューにより、溶融・混練され、一定量がブレーカープレートを経由し、クロスヘッドに供給される。溶融した樹脂組成物は、ディストリュビューターによりニップルの円周上へ流れ込む。流れ込んだ溶融樹脂組成物は、ダイスにより導体の円周上に被覆された状態で押出され、絶縁体を備える電線が得られる。

【0049】

【実施例】

以下に、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

〔押出トルクの評価〕

下記表1に示す如く各成分からなる樹脂組成物を電線押出し機（Φ60mm、 $L/D = 24.5$ 、FFスクリュー）に投入し、押出スピード600mm/min、押出温度200°Cにて、導体面積0.5387mm²の導体上に押出し、仕上がり外径1.50mmの電線を作製した。

【0050】

〔電線特性の評価〕

上記の電線押出し機によって作製した電線の引張特性（降伏、破断強度、伸び）、耐磨耗性、難燃性の評価を行った。それぞれの試験結果を同表1に併記した。

<引張試験>

長さ約150mmの試験電線の中央部に50mmの間隔で標線を配し、JIS B7721に規定の試験装置のチャックに取付け、200mm/minの引張速度で引張り、最大引張荷重（MPa）及び切断時の標線間の長さから引張伸びを測定した。

【0051】

<耐磨耗性>

図4に示すスクレープ摩耗試験装置を用いて行った。即ち、長さ約1mの試験電線111をサンプルホルダー105に載置し、クランプ104で固定する。そして、先端に直径0.45mmのピアノ線108を備えるプランジ103を、押圧部材101を用いて総荷重7Nで試験電線111に押し当てて往復させ（往復距離14mm）、試験電線111の絶縁体が摩耗してプランジ103のピアノ線108が試験電線111の導体106に接するまでの往復回数を測定した。

<難燃性>

図5に示すように、長さ600mm以上の試験電線10を無風槽に45°の角度に傾斜させて固定し、上端から500mm±5mmの部分にブンゼンバーナー20により15秒間還元炎を当て、消炎するまでの時間を測定した。

【0052】

〔着色性の評価〕

染料としてPlast Blue 8580を、キシレンに3wt%に溶解したものを作成した。該着色液中に、上記の如く得られた電線を、25、60°Cの各温度条件で10秒間浸漬後、キシレンで洗浄することにより、着色処理を行った。

着色処理後の電線の着色をコンピュータに画像データとして読み取り、画像処理ソフトを用いて該画像データの色濃度をグレースケールで測定した。なお、このグレースケールは白255—黒0で色濃度の段階付けを行ったものである。試験結果を同表1に併記した。

【0053】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
材 料 配 合	低密度ポリエチレン	100	100	100	100
	臭素系難燃剤	35	35	10	—
	添加剤	2	2	2	2
	Ny-PO (Ny wt%) *	10(2)	10(2)	10(2)	10(2)
	シリカ粒子 16nm	—	10	—	5
	水酸化マグネシウム粒子 80nm	—	—	60	60
電子線架橋の有無		無	無	無	無
電 線 特 性	引張強度 Mpa	11.5	12.5	11.0	11.5
	伸び %	540	540	350	330
	耐摩耗性 回	150	210	120	140
	難燃性 秒	5	5	6	12
	着色前	225	225	220	220
	25°C	210	200	200	200
着 色 性	60°C	170	160	150	150

		実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
材 料 配 合	低密度ポリエチレン	100	100	100	100
	臭素系難燃剤	35	35	35	35
	添加剤	2	2	2	2
	Ny-PO (Ny wt%)	10(2)	10(2)	—	—
	シリカ粒子 16nm	—	10	—	10
	水酸化マグネシウム粒子 100nm	—	—	—	—
電子線架橋の有無		有	有	有	有
電 線 特 性	引張強度 Mpa	11.5	12.2	10.1	9.7
	伸び %	410	405	410	390
	耐摩耗性 回	235	260	160	195
	難燃性 秒	4	3	6	6
	着色前	230	230	235	230
	25°C	220	215	230	225
着 色 性	60°C	195	185	215	205

注) 材料配合の数値単位は重量部である。

【0054】

* : ポリオレフィンとして低密度ポリエチレン [融点110°C, MFR=5.0 (g/10min)] 80重量部に、シランカップリング剤としてγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1.0重量部と酸化防止剤のイルガノックス1010を0.5重量部及び過酸化物としてジ-α-クミルパーオキサイド（濃

度40%)を0.5重量部を混合して170℃に加熱した45φの二軸押出機に投入し混練してペレット化したシラン変性ポリエチレンを得た。得られたシラン変性ポリエチレン全量とナイロン成分としてナイロン6(融点215~225℃)20重量部と更にイルガノックス1010を0.5重量部を235℃に設定した3mmφのダイスを付けた二軸押出機に投入して混練、ダイスよりストランド状に押し出し、空気で冷却して引き取りロールでドラフト比7で引取り5インチロール間で室温で1.5倍延伸してペレタイズすることによって得た。

【0055】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の樹脂組成物は、ポリオレフィン樹脂とナイロン極細纖維分散ポリオレフィン樹脂組成物とを混合したことにより、引張伸び、即ち可撓性および柔軟性、インクによる着色性が向上した。また、更にシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものを含有する事により、耐磨耗性が向上し、染料による着色性がより向上させることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の自動車用電線の一実施形態(单線)を示す斜視図である。

【図2】

本発明の自動車用電線の他の実施形態(フラット線)を示す斜視図である。

【図3】

本発明の自動車用電線の更に他の実施形態(シールド電線)を示す斜視図である。

【図4】

スクレーブ摩耗試験の試験方法を説明するための模式図である。

【図5】

難燃性試験の試験方法を説明するための模式図である。

【符号の説明】

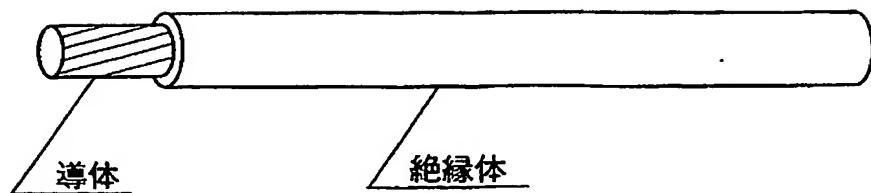
10 試験電線

20 ブンゼンバーナー

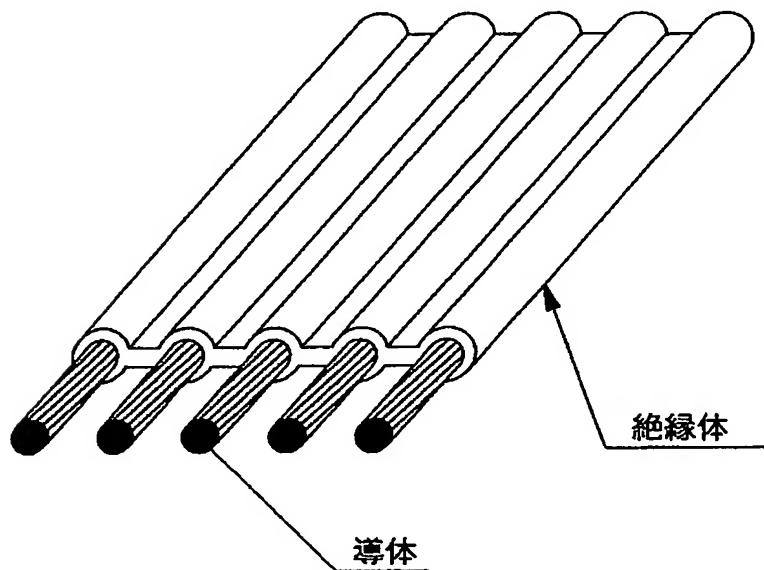
- 101 押圧部材
- 103 プランジ
- 104 クランプ
- 105 サンプルホルダー
- 106 導体
- 108 ピアノ線
- 111 試験電線

【書類名】 図面

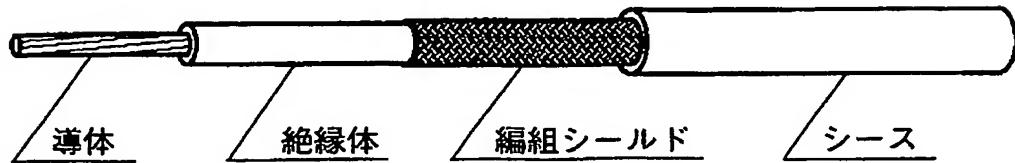
【図 1】



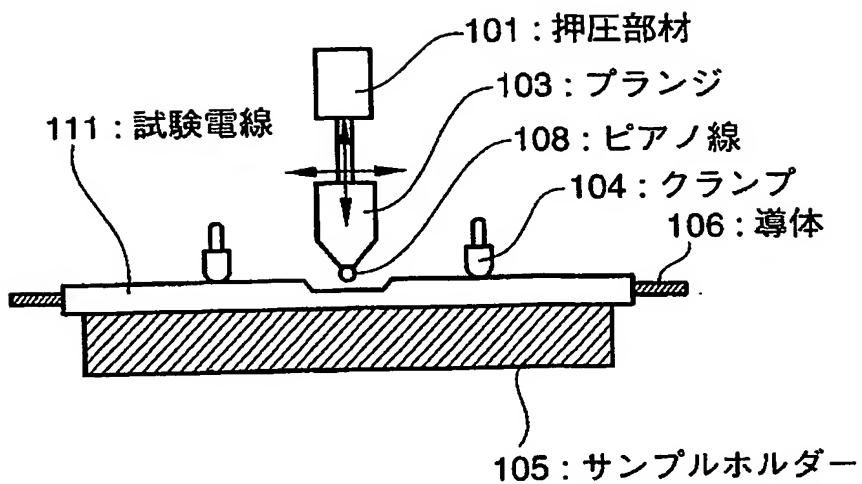
【図 2】



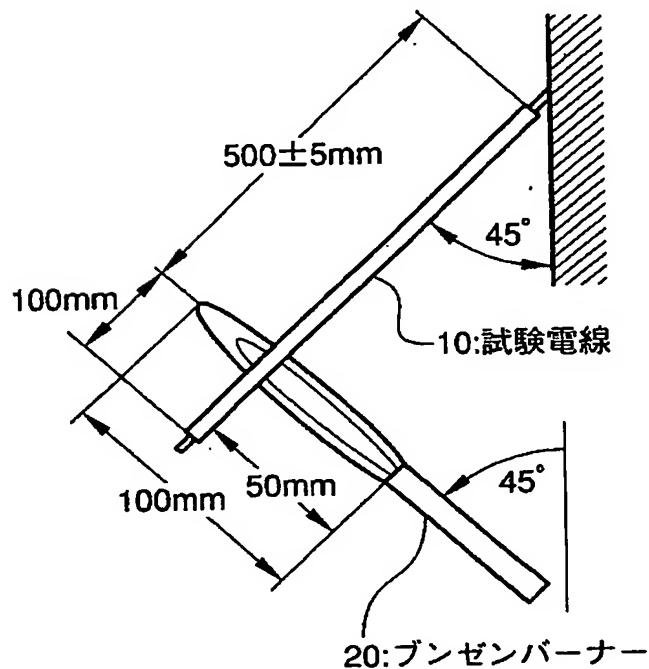
【図 3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 可撓性および柔軟性に優れ、染料による着色性が優れ、さらには、耐磨耗性に優れた、電線被覆用樹脂組成物およびそれを用いた電線を提供する。

【解決手段】 ポリオレフィン樹脂とナイロン極細纖維分散ポリオレフィン樹脂組成物とを混合した樹脂組成物であって、該ナイロン極細纖維分散ポリオレフィン樹脂組成物のポリオレフィン樹脂（P O）とナイロン極細纖維（N y）の重量比が 5 : 5 ~ 9 : 1 (P O : N y) であることが好ましく、8 : 2 (P O : N y) がより好ましい。更にシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものを含有していてもよい。

【選択図】 図 1

特願 2002-314845

出願人履歴情報

識別番号 [000006895]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都港区三田1丁目4番28号
氏名 矢崎総業株式会社